

(12) 专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日:  
2002年4月25日(25.04.02)

PCT

(10) 国际公布号:  
WO 02/33003 A1

(51) 国际分类号: C08L 101/00

(21) 国际申请号: PCT/CN01/00972

(22) 国际申请日: 2001年6月15日(15.06.01)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
00109220.0 2000年6月15日(15.06.00) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 乔金梁(QIAO, Jinliang) [CN/CN]; 刘铁群(LIU, Yiqun) [CN/CN]; 张晓红(ZHANG, Xiaohong) [CN/CN]; 高建明(GAO, Jianming) [CN/CN]; 魏根桂(WEI, Genshuan) [CN/CN]; 张师军(ZHANG, Shijun) [CN/CN]; 宋志海(SONG, Zhilhai) [CN/CN]; 李久强(LI, Jiueqiang) [CN/CN]; 庄得川(ZHUANG, Dechuan) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。

(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市复兴门内大街158号远洋大厦10层, Beijing 100031 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对所有指定国
- 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

本国际公布:

- 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简表说明”。

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

(54) Title: FULLY CURED THERMOPLASTIC ELASTOMER, PROCESS FOR ITS MANUFACTURE AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 一种全硫化热塑性弹性体及其制备方法和应用

(57) Abstract: The present invention provides a fully vulcanized thermoplastic elastomer and a processing method thereof, said thermoplastic elastomer has a rubber phase in which the particle size is controllable and the shape of the particle is sphere like. The fully vulcanized powdered rubber is blended with the plastics using normal rubber blending methods, thus obtained a fully vulcanized thermoplastic elastomer, the rubber phase of which has a controllable particle size and a sphere like shape. The resulted fully vulcanized thermoplastic elastomer exhibits high tensile strength and elongation at break, excellent appearance and processing properties.

(57) 摘要

本发明提供了一种橡胶相粒径可控、外形为类球形的全硫化热塑性弹性体及其制备方法。用普通橡胶共混的方法将全硫化粉末橡胶和塑料共混, 由此而制得橡胶相粒径可控且外形为类球形、拉伸强度及断裂伸长率高、外观好且具有良好加工成型性的全硫化热塑性弹性体。

WO 02/33003 A1

## 一种全硫化热塑性弹性体及其制备方法和应用

本发明涉及热塑性弹性体。更进一步地说，本发明涉及利用共混法制得的一种全硫化热塑性弹性体和这种全硫化热塑性弹性体的制备方法和应用。

全硫化热塑性弹性体是八十年代开发的新型材料，是由弹性体与刚性塑料在一定的条件下，通过机械共混的方法来制备的。它兼有塑料和橡胶特性：在常温下显示橡胶的高弹性，高温下又能塑化成型。全硫化热塑性弹性体在相态上是完全交联了的橡胶相分散在塑料基质中。由于橡胶相已经交联，所以全硫化热塑性弹性体的强度、弹性、耐热性及抗压缩永久变形性都比未交联的热塑性弹性体要有很大的提高。同时，耐化学品性以及加工稳定性也有明显改善，而且橡塑共混比可在较大范围内变化，使材料在性能上有更大的调节余地。

在现有技术中全硫化热塑性弹性体是用动态硫化法来制备的。如文献：科技期刊《合成橡胶工业》，1986年第5期361~364页，“动态全硫化乙丙橡胶/聚烯烃共混热塑性弹性体”；科技期刊《化工进展》，1987年第5期16~19页，“聚烯烃型全硫化热塑性弹性体的发展”；朱玉俊编著，“弹性体的力学改性”，北京科学技术出版社，335~395页（1992年）。所谓动态硫化法是指橡胶与塑料共混时，借助交联剂和强烈的剪切应力作用进行硫化反应的过程，其技术关键是在硫化尚未结束之前不能停止混合，并且要有足够的硫化剂用量以保证橡胶能够完全硫化。

由于传统的动态硫化法是在共混的过程中对橡胶相进行完全硫化，对交联剂、共混温度、剪切速率、共混时间及相互间的配合等都有很高的要求，而且还需要特殊的共混设备，所以该法的生产成本很高，生产工艺比较复杂，难于控制橡胶相的平均粒径

及硫化程度。在制备饱和橡胶（如丙烯酸酯橡胶、硅橡胶）型全硫化热塑性弹性体方面存在困难，且对设备要求较高。对于全硫化热塑性弹性体来说，橡胶相粒径对其物性影响极大，橡胶相粒径越小，材料的拉伸强度越高及断裂伸长率越高，其加工性能也越好。动态硫化法制备的全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径大小主要依靠机械共混剪切与化学交联反应之间的平衡来决定，所以橡胶相粒径难以做到很小。如 Coran A.Y.等人的 Rubb. Chem. Technol., 53 (1), 141 (1980)所述，动态硫化法制备的全硫化热塑性弹性体的橡胶相平均粒径为  $1\mu \sim 2\mu$ 。此外，由于传统的全硫化热塑性弹性体是在动态硫化法的熔融剪切及硫化的过程中完成橡胶的相反转，使大量的橡胶分散在塑料基体中。因此其橡胶相的外形为不规则形状，这对于全硫化热塑性弹性体的流变及加工性不利。并且，由于动态硫化法中使用硫化剂使橡胶相进行硫化，所以现有的全硫化热塑性弹性体的制品颜色较深，不易得到浅色制品。

本发明的目的是提供一种橡胶相粒径为  $0.02\mu \sim 1\mu$  的全硫化热塑性弹性体。

本发明的另一目的是提供一种橡胶相的外形为类球形的全硫化热塑性弹性体。

本发明的再一目的是提供一种橡胶相的粒径可控、且外形为类球形的全硫化热塑性弹性体。

本发明的再一个目的是提供所述全硫化热塑性弹性体的制备方法。该方法使用通用的橡塑共混设备，工艺简单，对于橡胶相的粒径及粒径分布和交联度可控性好。

本发明的再一目的是提供该热塑性弹性体用于制备各种成型制品的应用。

一方面，本发明的全硫化热塑性弹性体的分散相即橡胶相平

均粒径一般为  $0.02\mu \sim 1\mu$ ，优选为  $0.05\mu \sim 0.5\mu$ ，更优选为  $0.05\mu \sim 0.2\mu$ 。

另一方面，本发明的全硫化热塑性弹性体的橡胶相的外形为规整的类球形。在此方面的优选实施方案中，橡胶相的粒径为  $0.02\mu \sim 1\mu$ ，优选为  $0.05\mu \sim 0.5\mu$ ，更优选为  $0.05\mu \sim 0.2\mu$ 。

在本发明全硫化热塑性弹性体中，橡胶相与塑料主体的重量比优选为 30:70 ~ 75:25，更优选为 50:50 ~ 75:25。该全硫化热塑性弹性体橡胶相的凝胶含量以重量比计达 60% 以上，优选 75% 以上。

对本发明的全硫化热塑性弹性体中橡胶相的橡胶种类没有任何限制，它例如可以是全硫化的天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚丁二烯、丙烯酸酯类橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯-丁二烯橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶或氟橡胶。

该种全硫化热塑性弹性体的主体塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砒等。

本发明全硫化热塑性弹性体的制备方法是：利用橡塑加工中常用的共混法，将全硫化粉末橡胶与塑料通过橡塑共混设备共混造粒而制得全硫化热塑性弹性体。其中所用全硫化粉末橡胶的平均粒径根据全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径而定，一般为  $0.02\mu \sim 1\mu$ ，优选为  $0.05\mu \sim 0.5\mu$ ，更优选为  $0.05\mu \sim 0.2\mu$ 。全硫化粉末橡胶与塑料的重量比优选为 30:70 ~ 75:25，更优选为 50:50 ~ 75:25。在共混过程中可以将粉末橡胶和塑料一次性共混挤出，也可以将一部分粉末橡胶与塑料共混制成母粒，然后再与剩下的粉末橡胶进行二次共混挤出。

在制备本发明的全硫化热塑性弹性体时，主体塑料可以包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺或聚砒等。

本发明方法中全硫化粉末橡胶可以是按照本发明人于 1999 年 12 月 3 日申请的中国专利 99125530.5(其公开内容全部并入本文)所制备的粉末橡胶，可包括以下全硫化粉末橡胶中的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯类橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末乙丙橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯橡胶或全硫化粉末氟橡胶等。此种全硫化粉末橡胶的凝胶含量以重量比计达 60% 以上，更优为 75% 以上。

用于本发明方法中的全硫化粉末橡胶是通过用辐照法将相应的橡胶胶乳硫化得到的。例如，可以用市售或自制的橡胶胶乳为原料，加入或不加入交联助剂，用高能射线照射，使其完全硫化，以制备本发明的全硫化粉末橡胶。高能射线源可以选自钴源、X-射线、紫外线或高能电子加速器，优选钴源。辐照剂量与胶乳的种类和配方有关。在一般情况下，辐照剂量应使得橡胶胶乳辐照硫化后得到的全硫化橡胶的凝胶含量达到 60% 重量或更高，优选 75% 重量或更高，更优选 90% 重量或更高。辐照的剂量可以为 0.1 - 30Mrad，优选 0.5 - 20Mrad。如有必要，可以将辐照后的胶乳干燥得到与胶乳中橡胶粒子大小基本相同的全硫化粉末橡胶。干燥过程可以用喷雾干燥器进行也可以用沉淀干燥法进行，如果用喷雾干燥器进行，进口温度可以控制在 100 - 200℃，出口温度可

以控制在 20 ~ 80℃。

在制备全硫化粉末橡胶时，对所用的橡胶胶乳原料没有任何限制，可以选自天然橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳、羧基丁腈橡胶胶乳、氯丁橡胶胶乳、聚丁二烯橡胶胶乳、丙烯酸酯类橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳、异戊橡胶胶乳、丁基橡胶胶乳、乙丙橡胶胶乳、聚硫橡胶胶乳、丙烯酸酯-丁二烯橡胶胶乳、硅橡胶乳液、聚氨酯橡胶胶乳或氟橡胶胶乳。橡胶微粒的粒径可以根据不同的应用而不同。

制备全硫化粉末橡胶时可以不使用交联助剂，也可以使用交联助剂。所用的交联助剂可以是单官能团交联助剂、二官能团交联助剂、三官能团交联助剂、四官能团交联助剂或多官能团交联助剂及其任意组合。所述的单官能团交联助剂的实例包括（但不限于）（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；所述的二官能团交联助剂的实例包括（但不限于）1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯，二乙烯基苯；所述的三官能团交联助剂的实例包括（但不限于）三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯；所述的四官能团交联助剂的实例包括（但不限于）季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯；所述的多官能团交联助剂的实例包括（但不限于）二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯。在本文中，“（甲基）丙烯酸酯”指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

这些交联助剂可以任意组合方式使用，只要它们在辐照下有助于辐照硫化即可。

这些交联助剂的加入量随橡胶胶乳的种类和配方不同而变化，一般为纯橡胶重量的 0.1 - 10% 重量，优选为 0.5 - 9% 重量，

更优选为 0.7-7% 重量。

在制备过程中，物料的共混温度即为普通塑料加工中所用的共混温度，可根据基本塑料的熔融温度而定，应该在既保证基体塑料完全熔融又不会使塑料分解的范围内选择。此外，根据加工需要，可在共混物料中适量加入塑料加工的常规助剂和增容剂。

本发明方法中所使用的橡胶共混设备可以是开炼机、密炼机，单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等。

本发明的全硫化热塑性弹性体的橡胶相粒径比传统动态硫化方法所制得的全硫化热塑性弹性体的橡胶相粒径可以控制，故其拉伸强度及断裂伸长率得到很大提高，外观好且具有良好的加工性。并且，本发明的全硫化热塑性体的橡胶相外形为规整的类球形，利于流变及加工等性能。此外，本发明全硫化热塑性弹性体在制备时无需加入硫化剂，因此易于制得浅色的全硫化热塑性弹性体制品，本发明的全硫化热塑性弹性体也易于制成各种染色制品。本发明方法使用普通的橡塑共混设备，利用通常的共混挤出法制备，所以工艺简单、设备成本低、操作可控性好，适用于工业化大批量生产的要求。

本发明的全硫化热塑性弹性体性能优异，可用于制备软管、波纹管、垫圈（片）、接头、电器制品、汽车零配件以及建筑材料和运动器材等各种成型制品。将该种全硫化热塑性弹性体进行阻燃改性后，其阻燃制品将会有更大的应用领域。

在以下实施例中，全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径是采用常规的透射电镜法测量的。

下面结合实施例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制，本发明的范围在权利要求书中给出。

附图 1 为实施例 2 所得样品的透射电镜照片。

### 实施例 1

将平均粒径约为  $0.1\mu$  的全硫化丁苯粉末橡胶（在兰化胶乳研制中心提供的丁苯-50乳液中，按丁苯乳液干胶质量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥后得到）和聚丙烯（燕山石化，牌号 1300）以 70/30 的重量比混合，再加入基于丁苯粉末橡胶和聚丙烯总重量 0.5% 的抗氧化剂 Irganox 1010（瑞士 Ciba-Geigy 生产），用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、190℃、190℃、190℃、190℃ 和 195℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.1\mu$ ，外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化丁苯橡胶/聚丙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。该热塑性弹性体的白度值为 35.57（GB 2913-88），可以方便地染成各种有色制品。

### 实施例 2

将平均粒径约为  $0.1\mu$  的全硫化丁苯粉末橡胶（与实施例 1 中相同）和聚苯乙烯（燕山石化，牌号 666D）以 70/30 重量比混合，再加入基于丁苯粉末橡胶和聚苯乙烯总重量 0.5% 的抗氧化剂 Irganox 1010，用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、185℃、185℃、185℃、185℃ 和 190℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.1\mu$ ，外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化丁苯橡胶/聚苯乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。



### 实施例 3

将实施例 2 中的聚苯乙烯改为高抗冲聚苯乙烯（燕山石化，牌号 492J），其余均与实施例 2 相同。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.1\mu$ ，外形为类球形。测得的全硫化丁苯橡胶/高抗冲聚苯乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 4

将实施例 1 中的聚丙烯（牌号 1300）改为聚丙烯（燕山石化，牌号 1740），其余均与实施例 1 相同。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.1\mu$ ，外形为类球形。测得的全硫化丁苯橡胶/聚丙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 5

将平均粒径约为  $0.15\mu$  的全硫化羧基丁苯粉末橡胶（在燕山石化生产的牌号为 XSBRL-54B1 羧基丁苯乳液中，按羧基丁苯乳液干胶质量的 3% 混入交联助剂丙烯酸异辛酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥后得到）和尼龙 6（日本宇部兴产 1013B）以 75/25 的重量比混合，再加入基于羧基丁苯粉末橡胶和尼龙 6 总重量 0.5% 的抗氧化剂 Irganox 1010，用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：210℃、225℃、225℃、225℃、230℃ 和 225℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.15\mu$ ，外形为类球形。

将粒料分别用压片法和注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 6

除全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6 按 50/50 的重量比混合外, 其余均与实施例 5 相同。对所得粒料进行分析, 测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.15\mu$ , 外形为类球形。测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 7

采用与实施例 5 中相同的全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6, 按 70/30 的重量比混合, 在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒, 挤出机温度为 160、190、230、225℃。对所得粒料进行分析, 测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.15\mu$ , 外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条, 进行各项性能测试, 测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 8

将平均粒径约为  $0.15\mu$  的全硫化羧基丁苯粉末橡胶(除辐照剂量为 10Mrad 外, 其它与实施例 5 中所述相同) 和尼龙 6 (日本宇部兴产 1013B) 以 40/30 的重量比混合, 再加入基于羧基丁苯粉末橡胶和尼龙 6 总重量 0.7% 的抗氧剂 Irganox 1010, 在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒, 挤出机温度为 160、190、230、225℃。然后再将所得粒料与前述羧基丁苯粉末橡胶以 70/30 的重量比混合, 最终羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6 的重量比为 70/30。用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机各段温度分别为: 210℃、225℃、225℃、225℃、230℃和 225℃(机头温度)。对所得粒料进行分析, 测得该热塑性弹性体中橡胶相

的平均粒径为约  $0.15\mu$ ，外形为类球形。

再将最后所得粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

#### 实施例 9

将平均粒径约为  $0.05\mu$  的全硫化羧基丁腈粉末橡胶（在兰化胶乳研制中心生产的牌号为 XNBRL 的羧基丁腈乳液中，按羧基丁腈乳液干胶质量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 10Mrad，经喷雾干燥后得到）和尼龙 6（日本宇部兴产 1013B）以 70/30 的重量比混合，再加入基于羧基丁腈粉末橡胶和尼龙 6 总重量 0.5% 的抗氧剂 Irganox 1010，用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：210℃、225℃、225℃、225℃、230℃和 225℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.05\mu$ ，外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化羧基丁腈橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

#### 实施例 10

将平均粒径约为  $0.5\mu$  的全硫化天然橡胶粉末（在北京乳胶厂提供的天然橡胶乳液中，按天然橡胶乳液干胶质量的 5% 混入交联剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 15Mrad，经喷雾干燥后得到）和高密度聚乙烯树脂（北京助剂二厂生产，牌号为 J-1）以 70/30 的重量比混合，再加入基于天然橡胶粉末和高密度聚乙烯树脂总重量 0.5% 的抗氧剂 Irganox 1010，用 Brabender 捏合机共混 2 分钟，捏合机油浴温度为 160

℃。对所得样品进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约  $0.5\mu$ ，外形为类球形。

所得样品用双辊开炼机成片（温度：160℃），然后压片制样，进行各项性能测试，测得的全硫化天然橡胶/聚乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

表 1

		拉伸断裂强度 (MPa)	拉伸断裂伸长率 (%)	拉伸永久变形 (%)	100%定伸强度 (MPa)	邵氏硬度
实施例 1		13.7	267	24	13.0	27(HD)
实施例 2		10.1	90	25	——	33(HD)
实施例 3		8.6	89	18	——	28(HD)
实施例 4		8.7	273	17	8.1	21(HD) 86(HA)
实施 例 5	压片	17.0	175	61	11.8	40(HD)
	注塑	16.4	216	101	10.5	40(HD)
实施 例 6	压片	29.4	188	96	23.2	——
	注塑	27.6	200	129	22.5	56(HD)
实施例 7		19.2	134	38	——	39(HD)
实施例 8		19.8	167	70	——	46(HD)
实施例 9		19.1	126	28	——	40(HD)
实施例 10		15.0	438	122	——	86(HA)
测试标准		ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D2240-95

## 权 利 要 求

1. 一种全硫化热塑性弹性体, 其特征在于该全硫化热塑性弹性体中的橡胶相平均粒径为  $0.02\mu \sim 1\mu$ .
2. 一种全硫化热塑性弹性体, 其特征在于该全硫化热塑性弹性体中橡胶相的外形为类球形.
3. 根据权利要求 2 的所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于该全硫化热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为  $0.02\mu \sim 1\mu$ .
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述橡胶相平均粒径为  $0.05\mu \sim 0.5\mu$ , 更优选为  $0.05\mu \sim 0.2\mu$ .
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于橡胶相与塑料的重量比为 30: 70 ~ 75: 25, 优选为 50: 50 ~ 75: 25.
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述橡胶相的凝胶含量以重量比计  $\geq 60\%$ , 优选  $\geq 75\%$ .
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述全硫化热塑性弹性体的主体塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种: 聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砒.
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述全硫化热塑性弹性体的橡胶相包括以下橡胶的至少一种: 天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶、丙烯酸酯类橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、聚硫橡胶、丙烯

酸酯-丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶或氟橡胶。

9. 一种制备全硫化热塑性弹性体的方法，它包括将全硫化粉末橡胶与塑料共混的步骤。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于全硫化粉末橡胶与塑料的重量比为 30: 70 ~ 75: 25，优选 50: 50 ~ 75: 25。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的平均粒径为  $0.02\mu \sim 1\mu$ 。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的外形为类球形。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的平均粒径为  $0.02\mu \sim 1\mu$ 。

14. 根据权利要求 9 - 13 中任一项所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的平均粒径为  $0.05\mu \sim 0.5\mu$ ，优选为  $0.05\mu \sim 0.2\mu$ 。

15. 根据权利要求 9 - 14 中任一项所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶包括下列橡胶中的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯类橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末乙丙橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯橡胶或全硫化粉末氟橡胶。

16. 根据权利要求 9 - 15 中任一项所述的方法，其特征在于，所述塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砜。

17. 权利要求 1-8 中任一项的或权利要求 9-16 中任一项的方法制备的全硫化热塑性弹性体用于制备成型制品的应用。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN01/00972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC7 C08L101/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-113679 07.May.1996(07.05.1996), example	1,5-8
X	US 5298211 29.Mar.1994(29.03.1994), whole document	2,5-8
X	JP 11-078282 23.Mar.1999(23.03.1999), whole document	1,4-8
A	JP 10-314341 02.Dec.1998(02.12.1998), whole document	1,4-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
<input type="checkbox"/> Special categories of cited documents:		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09.Feb.2002		Date of mailing of the international search report 7. May. 2002 (07.03.02)
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer 兵仲 Zhang Weiping Telephone No. 86-10-62093387



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN01/00972

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.  
PCT/CN01/00972

Patent document cited in research report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08-113679	07.05.1996	US 6096830	01.08.2000
US 5298211	29.03.1996	JP 03-031022B2	10.04.2000
		EP 547843A1	23.06.1993
		JP 05-170930	09.07.1993
		CA 2082372	20.06.1993
		TW 224440A	01.06.1994
		EP 547843B1	06.12.1995
		DE 69206584EE	18.01.1996
JP 11-078282	23.03.1999	none	
JP 10-314341	02.12.1998	none	

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN01/00972

## A. 主题的分类

IPC7 C08L101/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

## B. 检索领域 IPC C08L

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

## C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	JP 08-113679 7.5 月 1996(7.5.1996), 实施例	1,5-8
X	US5298211 29.3 月 1994(29.3.1996), 全文	2,5-8
X	JP 11-078282 23.3 月 1999(23.03.1999), 全文	1,4-8
X	JP 10-314341 02.12 月 1998(02.12.1998), 全文	1,4-8

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

## \* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“B” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇

引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,

权利要求记载的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

9.2 月 2002(9.2.2002)

国际检索报告邮寄日期

07. 3A 2002(07. 3. 2002)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

仲惟兵

电话号码: 86-10-62093387



国际检索报告

国际申请号

PCT/CN01/00972

第I栏 关于某些权利要求不能作为检索主题的意见(接第1页第1项)

按条约 17(2)(a)对某些权利要求未作国际检索报告的理由如下:

1. ☐ 权利要求(编号):  
因为它们涉及到不要求本国际检索单位检索的主题, 即:
  
2. ☐ 权利要求(编号):  
因为它们涉及到国际申请中不符合规定的要求的部分, 以至于不能进行任何有意义的国际检索,  
具体地说:
  
3. ☐ 权利要求(编号):  
因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则 6.4(a)第 2 句和第 3 句的要求撰写。

第II栏 关于缺乏发明单一性时的意见(接第1页第2项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

1. ☐ 由于申请人按时缴纳了所要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告针对全部可作检索的权利要求。
2. ☐ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求都进行检索, 本国际检索单位未通知缴纳任何附加费。
3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分所要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。具体地说, 是权利要求(编号):
4. ☐ 申请人未按时缴纳所要求的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求中首先提到的发明; 包含该发明的权利要求是(编号):

关于异议的说明: ☐ 申请人的异议书随附加检索费同时提交。  
☐ 支付附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告  
关于同族专利成员的情报

国际申请号  
PCT/CN01/00972

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
JP 08-113679	07.05.1996	US 6096830	01.08.2000
US 5298211	29.03.1996	JP 03-031022B2	10.04.2000
		EP 547843A1	23.06.1993
		JP 05-170930	09.07.1993
		CA 2082372A	20.06.1993
		TW 224440A	01.06.1994
		EP 547843B1	06.12.1995
		DE 69206584EE	18.01.1996
JP 11-078282	23.03.1999	无	
JP 10-314341	02.12.1998	无	

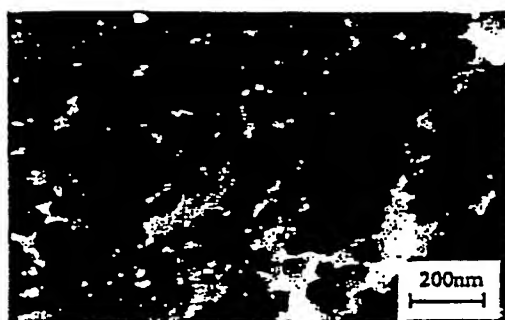


Fig. 1